



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09123352 A**(43) Date of publication of application: **13.05.97**

(51) Int. Cl.

B32B 15/08**B32B 15/08****B32B 15/08****B21D 22/20****B21D 51/18****B21D 51/26****B65D 25/14****C08L 67/02**(21) Application number: **07308399**(22) Date of filing: **31.10.95**(71) Applicant: **KANEBO LTD**(72) Inventor: **KAWABE MASAYUKI
YAMAMOTO MASAKI
MURAFUJI YOSHINORI**(54) **RESIN-COATED METAL PLATE FOR DRAW
SQUEEZE CAN AND DRAW IRONED CAN
FORMED THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve draw ironing moldability, impact resistance, adhesivity to a metal plate, and flavor by forming a resin composition coat to be provided on one or both faces of a metal plate out of a low density polyethylene resin obtained by polymerizing a specified quantity of polyethylene terephthalate resin and a metallocene catalyst.

SOLUTION: A resin composition to be coated on a metal

plate is formed of 70-90wt.% of polyethylene terephthalate resin(PET resin) and 10-30wt.% of low density polyethylene resin(LDPE resin). The LDPE resin is obtained by polymerization by using a metallocene catalyst, wherein a quantity of a residual monomer in a polymer as a cause of odor proper to a polyolefin resin is only a little and flavor is excellent. A coat formed of the resin composition which contains the above quantities of the PET resin and the LDPE resin has excellent impact resistance, adhesion property to the metal plate, and moldability, which becomes a uniform coat without pinholes after draw ironing work.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-123352

(43) 公開日 平成9年 (1997) 5月13日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08	1 0 4	7148-4F	B 3 2 B 15/08 1 0 4	A
				E
	1 0 3	7148-4F		A
B 2 1 D 22/20			B 2 1 D 22/20	G
51/18			51/18	G
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-308399

(22) 出願日 平成7年 (1995) 10月31日

(71) 出願人 000000952
鐘紡株式会社
東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72) 発明者 川辺 雅之
山口県防府市新田925番2号303

(72) 発明者 山本 正樹
山口県防府市鐘紡町5番1-9号

(72) 発明者 村藤 義則
山口県防府市大字大崎198-34

(54) 【発明の名称】 絞りしごき缶用樹脂被覆金属板およびそれからなる絞りしごき缶

(57) 【要約】

【課題】 絞りしごき成形性に優れ、金属板との密着性が良好であるとともに耐衝撃性にも優れ、さらにピンホールがなく、フレーバー性に優れるなどの特性を有する樹脂が被覆された絞りしごき缶用樹脂被覆金属板およびこのような樹脂被覆金属板から形成された絞りしごき缶を提供する。

【解決手段】 金属板と、該金属板片面または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、該樹脂組成物被膜がポリエチレンテレフタレート樹脂70～90重量%と、メタロセン触媒を使用して重合された低密度ポリエチレン樹脂10～30重量%とからなることを特徴とする絞りしごき缶用樹脂被覆金属板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属板と、該金属板片面または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、該樹脂組成物被膜がポリエチレンテレフタレート樹脂70～90重量%と、メタロセン触媒を使用して重合された低密度ポリエチレン樹脂10～30重量%とからなることを特徴とする絞りしごき缶用樹脂被覆金属板。

【請求項2】 請求項1に記載の絞りしごき缶用樹脂被覆金属板を、絞りしごき成形してなる絞りしごき缶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂被覆金属板およびそれからなる絞りしごき缶に関し、さらに詳しくは特定の樹脂組成物が被覆されてなる絞りしごき缶用樹脂被覆金属板およびそれからなる絞りしごき缶に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、ブリキ板などの鋼板あるいはアルミニウム板を絞りしごき加工または絞り加工して得られる絞りしごき缶（以下D I缶という）は、継ぎ目がなく諸物性に優れており、各種飲料容器等として広く用いられている。

【0003】このようなD I缶などには、金属板からの金属溶出による味の低下、フレーバーの低下、内容物の変質およびピンホールの発生などを防止するために、缶内側に樹脂層を設けることがある。このような缶内面側に樹脂層が設けられた缶およびそれを形成する樹脂被覆金属板としては、たとえば特開昭51-130647号公報があり、飽和ポリエステル層で被覆された鋼板及びそれから得られる容器が提案されている。また特開平1-180336号公報には、ポリブチレンテレフタレート層で被覆された鋼板が提案されており、特開平1-192545号公報、特開平2-57399号公報、特開平3-10835号公報には、特定の飽和共重合ポリエステル層で被覆された鋼板およびそれから得られる容器が提案されている。

【0004】ところで、絞りしごき缶用鋼板に用いられる被覆用樹脂には、絞りしごき加工に追従する優れた成形性が要求されると共に、鋼板から剥離しないような優れた密着性が要求される。さらにこの樹脂には、打缶時、缶詰工程および運搬時の衝撃に耐え得るような優れた耐衝撃性が要求される。また保存時に腐食の原因となるピンホールがないとともに飲料の味に影響を及ぼさない、すなわちフレーバー性に優れることなどの特性が要求される。

【0005】しかしながら従来の缶用鋼板に被覆される樹脂は、このような要求を必ずしも満足するものではなかった。たとえば、絞りしごき加工時に樹脂被覆中にピンホールを生じることがあった。また製缶後、乾燥、印刷、焼き付けなどの工程において加熱された缶は、耐衝撃性が低下することがあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであり、絞りしごき成形性に優れ、金属板との密着性が良好であるとともに耐衝撃性にも優れ、さらにピンホールがなく、フレーバー性に優れるなどの特性を有する樹脂が被覆された絞りしごき缶用樹脂被覆金属板およびこのような樹脂被覆金属板から形成された絞りしごき缶を提供することを目的としている。

10 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の絞りしごき缶用樹脂被覆金属板は、金属板と該金属板片面または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、該樹脂組成物被膜がポリエチレンテレフタレート樹脂70～90重量%と、メタロセン触媒を使用して重合された低密度ポリエチレン樹脂10～30重量%とからなることを特徴としている。

【0008】金属板上に設けられた上記のような樹脂組成物被膜は、実質的に未配向であり、かつ非晶状態であることが好ましい。そして、本発明の絞りしごき缶は、上記のような樹脂被覆金属板からなる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明の絞りしごき缶用樹脂被覆金属板、およびこの樹脂被覆金属板からなる絞りしごき缶について説明する。

【0010】本発明の樹脂被覆金属板は、金属板と、この金属板片面または両面上に設けられた樹脂組成物被膜からなる。本発明では、金属板として、一般的に缶用途に用いられている従来公知の金属が広く用いられる。具体的には、表面が公知の方法でSn（錫）メッキされた鋼板（ブリキ）、錫無し鋼板（ティンフリースチール、電解クロム酸処理鋼板）あるいはアルミニウム板等が用いられ、コロナ放電等による表面処理をしても良い。

【0011】この金属板は、厚さが通常0.01～5mm、好ましくは0.1～2mmである。この金属板片面または両面上には、ポリエチレンテレフタレート樹脂と、メタロセン触媒を使用して重合した低密度ポリエチレン樹脂とからなる樹脂組成物が被覆されている。

【0012】本発明で用いられるポリエチレンテレフタレート樹脂（以下PET樹脂と記す）は、テレフタル酸を主成分とするジカルボン酸とエチレングリコールを主成分とするジヒドロキシ化合物（グリコール）とを公知の方法によって重縮合せしめて得られるものであるが、本来の物性を損なわない範囲の他の共重合成分を含んでも良い。

【0013】このような共重合可能な成分としては、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール

などのジオール、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコールなどが挙げられる。これらの共重合成分の配合量は通常10モル%以下、好ましくは5モル%以下である。

【0014】また本発明で用いられるPET樹脂は、トリメリット酸、ピロメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能化合物から誘導される構成単位を少量、たとえば2モル%以下の量で含んでもよい。

【0015】本発明で用いられるPET樹脂は、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン=60/40重量%中20℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常0.6~1.1dl/g、好ましくは0.7~1.0dl/g、さらに好ましくは0.85~0.9dl/gであることが望ましい。

【0016】このような極限粘度 $[\eta]$ を有するPET樹脂は、熔融成形性および絞りしごき成形性に優れるとともに耐衝撃性などの機械的強度にも優れており好ましい。

【0017】本発明で用いられる低密度ポリエチレン樹脂（以下LDPE樹脂と記す）は、メタロセン触媒を用いて重合されたものである。メタロセン触媒を用いて重合されたLDPE樹脂は、ポリオレフィン樹脂特有の臭いの原因となるポリマー中の残留モノマー量が少なく、フレーバー性に優れている。

【0018】本発明で用いられるLDPE樹脂は、密度が0.90~0.92g/cm³のものである。密度が0.90g/cm³より低い場合は、PET樹脂との分散性が悪く均一な樹脂組成物被膜が得られない。また密度が0.92g/cm³を超える場合は、LDPE樹脂の特徴である柔軟性が低下し耐衝撃性の改善効果が少なくなる。

【0019】本発明で用いられるLDPE樹脂は、190℃におけるメルトフローレイトが3~20g/10minのものである。メルトフローレイトが3g/10minよりも低い場合は、PET樹脂との分散性が悪く均一な樹脂組成物被膜が得られない。またメルトフローレイトが20g/10minを超える場合は、樹脂組成物被膜を形成する際にLDPE樹脂の熔融粘度の低下が著しく均一な被膜が得られない。

【0020】本発明で述べるLDPE樹脂のメルトフローレイトとは、LDPE樹脂を内径9.55mm、長さ162mmのシリンダーに充填し、シリンダー内の樹脂を190℃で熔融したものに、重さ2160g、直径9.4mmのプランジャーを載せて均等に荷重をかけたときに、シリンダーの中央に設けた径2.1mmのオリフィスより押し出される熔融重合体の重量速度(g/10min)を測定した値を表す。

【0021】金属板上に被覆される樹脂組成物は、PE

T樹脂を70~90重量%、LDPE樹脂を10~30重量%含有している。PET樹脂と、LDPE樹脂とを上記のような量で含有する樹脂組成物からなる被膜は、耐衝撃性に優れるとともに金属板への密着性に優れ、押し出し成形および絞りしごき加工に追従しうる優れた成形性を示し、絞りしごき加工後にピンホールのない均一な被膜を形成する。

【0022】本発明の樹脂被覆金属板は、上記のように特定の成分を特定量で含有する樹脂組成物で形成されることによって優れた諸特性を発現することができる。

【0023】なお樹脂組成物を調製する際に、PET樹脂と混合されるLDPE樹脂の量は樹脂組成物全体を100重量%とすると10~30重量%である。LDPE樹脂の量が10重量%よりも少ない場合は、十分な耐衝撃性が得られずピンホールが発生したりすることがある。また、30重量%を超える量で用いると、PET樹脂とLDPE樹脂とは均一に混合されにくくなる。このためLDPE樹脂を30重量%を超える量で含む樹脂組成物は、ブツ、ゲル、フィッシュアイを発生するなどして金属板上に樹脂層を一定の膜厚で形成しにくく、また絞りしごき加工時にピンホールを生じることがある。さらに得られる絞りしごき缶はフレーバー性が低下するなどの問題もある。

【0024】本発明に係る樹脂被覆金属板は、上記のような樹脂組成物を金属板片面または両面上に公知の複合材積層方法により被覆して製造することができ、被覆方法は特に限定されていない。具体的には、たとえば下記のように行われる。

【0025】(1) PET樹脂とLDPE樹脂とを、タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサー、V形ブレンダーなどにより混合した後、さらに押出機、ニーダバンバリーミキサーなどで熔融混合し、ついで先端にTダイを有する押出機あるいはギヤーポンプで定量的に押し出すことにより金属板上に被覆することができる。

【0026】(2) PET樹脂とLDPE樹脂とを、タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサー、V形ブレンダーなどにより混合した後、さらに押出機、ニーダバンバリーミキサーなどで熔融混合し、ついで先端にTダイを有する押出機あるいはギヤーポンプで定量的に押し出すことにより金属板上に被覆することもできる。

【0027】(3) PET樹脂とLDPE樹脂とからなる樹脂組成物を一旦フィルムにした後、このフィルムと金属板と張り合わせてもよい。

【0028】上記のような樹脂組成物を金属板に被覆するに際しては、押出機から熔融状態で押し出されて金属板上に被覆された樹脂組成物は、急冷して樹脂組成物の結晶化を防止することが好ましい。また、必要に応じて耐候安定剤、滑剤、熱安定剤、耐衝撃改良剤などの添加剤を樹脂組成中に含有させてもよく、またこれらの添加剤は予め樹脂組成物と添加剤とからマスターバッチを形

成してから添加してもよい。

【0029】本発明では、金属板上に設けられた樹脂組成物被膜は、実質的に未配向であり、かつ非晶状態であることが好ましい。このように被覆された樹脂組成物層の厚さは、通常5～500 μ m、好ましくは10～100 μ m、特に好ましくは20～60 μ mであることが望ましい。

【0030】本発明の樹脂被覆金属板は、上記のように金属板と、この片面または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、優れた耐衝撃性を有するとともに絞りしごき加工などの成形性に優れ、成形時に被膜中にピンホールを生じることなく均一加工される。またこの樹脂組成物は、金属板との密着性が良く、成形時の加工追従性に優れるため、外観の良好な缶が得られる。

【0031】本発明の絞りしごき缶は、上記のような樹脂被覆金属板を、絞りしごき加工することにより形成される。この際、金属板の片面のみに樹脂被膜が設けられ

ブランク径・・・100～200mm

絞り条件・・・1段絞り比 1.1～2.4

2段絞り比 1.1～1.6

絞りしごき径・・・3段アイアニング 20～100mm ϕ

総しごき率・・・20～80%

【0035】

【発明の効果】本発明の樹脂被覆金属板は、樹脂と金属板との密着性が良く、絞りしごき成形性に優れ、成形加工時の樹脂の追従性にも優れており、樹脂製膜中にフィッシュアイが少なく外観の良好な缶を形成しうる。

【0036】また本発明の絞りしごき缶は、打缶、缶詰工程および運搬時の衝撃に耐え得る優れた耐衝撃性を有しており、製缶後、乾燥、印刷、焼き付け等の工程において加熱されても、優れた耐衝撃性を保持している。

【0037】更に本発明の絞りしごき缶は、ピンホールがなく、内容物の長期保存性に優れるとともに内容物の味に影響を及ぼさないフレーバー性にも優れている。

【0038】実施例1～4、比較例1～5

以下実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0039】両面に片面当たり2.8g/m²のSnめっきが施された鋼板(板厚み0.245mm、硬度T-4相当)の片面のSnめっき層上に、PET樹脂とLDPE樹脂とを、表1に示す量で二軸混練押出機にて熔融混合した樹脂組成物を、押出Tダイを用いて30 μ mの厚みで被覆した(前記(1)の方法)。被覆時の鋼板は、加熱したものをを用い、またTダイで樹脂が被覆された鋼板は、10秒以内に100℃以下まで急冷した。このようにして得られた常温の樹脂被覆鋼板を、缶内面が樹脂被覆面となるように下記のような成形条件で、絞りしごき加工を行って絞りしごき缶(DI缶)を製造した。得られたDI缶について下記のような評価を行った。結果を表2に示す。

た樹脂被覆金属板が用いられる場合には、樹脂被膜面が缶内面側になるように絞りしごき加工される。

【0032】なお上記の樹脂被覆金属板から絞りのしごき缶を製造する際に、樹脂被膜が両面に設けられた樹脂被覆金属板を用いると、缶内面だけでなく缶外面も樹脂組成物で被覆された絞りしごき缶が得られるので、製缶後に行われる缶外面の塗装工程を省略することができ、溶媒が飛散するなどの塗装時の問題点もないとともに、製缶設備を大幅に縮小することもできる。

10 【0033】絞りしごき缶(DI缶)を製造する方法は、公知の各種の方法が採用できる。最も一般的な方法としては、樹脂被覆鋼板をしごきポンチを用いて一段階もしくは数段階しごき加工することにより製造することができる。

【0034】たとえば、絞りしごき加工は、下記のような条件下で行うことができる。

【0040】＜缶内面の硫酸銅試験＞缶の中に硫酸20g/l、硫酸銅30g/lを含む銅の化学めっき液を入れて10分間放置し、液を除去水洗した後、析出した銅を観察した。缶内面の樹脂層に欠陥(ピンホール)があれば、欠陥部から鉄が溶出して銅が置換めっきされる。

【0041】＜樹脂組成物被膜の耐衝撃性の評価＞

(i) 衝撃後電流試験

30 製缶後に、乾燥、印刷、焼き付け工程などにより缶が加熱される状態を想定して、以下の様に樹脂被膜鋼板を加熱した後、衝撃後電流試験を行った。

【0042】樹脂被膜鋼板を210℃、10分のオーブンで加熱した後、常温まで冷却し、樹脂組成物を被膜していない鋼板側に30cmの高さから0.5kgの鉄球を落とした。凸状に膨らんだ側が上面となるように鋼板を底面にして、鋼板の端に柔らかいゴム状の樹脂で壁を形成した後、凸状に膨らんだ側に1.0%食塩水を入れ、鋼板を陽極とし、膨らみの近くに設置した白金を陰極として+6Vの電圧をかけたときに流れる電流値(mA)を測定した。

40 【0043】(ii) 密着性試験

缶内面被覆樹脂のSnめっき鋼板への密着性は次のように評価した。常温の樹脂被覆鋼板を、クエン酸1.5重量%、食塩1.5重量%水溶液(UCC液)に24時間浸した後、フィルムのはがれた長さを測定し、その長さ(mm)で評価した。0.0mmを◎とし、0.0～0.5を○とし、0.5～2.0を△とし、2.0～を×とした。

50 【0044】＜プリスター試験＞絞りしごき加工後、缶

7

8

の内面を洗浄し、オープンにて210℃で10分空焼き後の缶の底部に形成された膨れ（プリスター）を観察し、評価した。

【0045】

○：プリスターなし

△：ごく小さなプリスターがほぼ缶全面にある。

×：缶全面に小さなものから大きなプリスターまである。

【0046】＜フレーバー試験＞缶の内面を洗浄し、オ

ープンにて210℃で2分間乾燥した。さらに缶外面に塗装、焼き付けを行った。こうして得られた缶に蒸留水を充填し、20℃、10日間放置した。この蒸留水を10名のモニターに試飲してもらい、処理をほどこさなかった蒸留水との違いを1名も判別できなかった場合を（○）、1名でも判別できた場合を（×）とした。

【0047】

【表1】

テスト No.	PET樹脂	LDPE樹脂		LDPE樹脂
	極限粘度 (dl/g)	密度 (g/cm ³)	メルトフロー レート (g/10min)	使用量 (重量%)
実施例1	0.74	0.905	7.3	20
2	0.74	0.917	3.4	20
3	0.74	0.917	3.4	30
4	0.85	0.917	3.4	20
比較例1	0.74	0.917	3.4	5
2	0.74	0.917	3.4	60
3	0.74	0.885	4.0	20
4	0.74	0.917	25.0	20
5	0.74	—		0

【0048】

【表2】

テスト No.	硫酸銅 試験	衝撃後電流試験 (mA/1 份)	密着性	プリスター	フレーバー 性
実施例 1	無	0.0~0.0	○	○	○
2	無	0.0~0.1	○	○	○
3	無	0.0~0.1	○	○	○
4	無	0.0~0.2	○	○	○
比較例 1	無	2.0~100.0	×	×	○
2	無	0.0~0.2	○	○	×
3	無	3.0~120.0	×	×	×
4	無	5.0~130.0	×	×	×
5	有	10.0~200.0	×	×	×

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

B 2 1 D 51/26

B 6 5 D 25/14

C 0 8 L 67/02

識別記号

片内整理番号

L P A

F I

B 2 1 D 51/26

B 6 5 D 25/14

C 0 8 L 67/02

技術表示箇所

X

A

L P A